



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08048981 A**(43) Date of publication of application: **20.02.96**

(51) Int. Cl

**C10G 69/06**  
**C10G 45/02**  
**C10G 45/08**

(21) Application number: **06246804**(22) Date of filing: **16.09.94**(30) Priority: **03.06.94 JP 06144119**(71) Applicant: **JAPAN ENERGY CORP**(72) Inventor:  
**AMANO TAKUYA**  
**SAITO MOTOI**  
**MORINAGA KUNIYOSHI**

(54) **METHOD FOR HYDROREFINING GAS OIL FRACTION**

## (57) Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrorefining method by which a thermal cracking oil can be processed in a larger amount, the catalytic activity is prevented from deteriorating, and a gas oil fraction can be deeply desulfurized or highly denitrified.

CONSTITUTION: This method comprises hydrorefining a gas oil fraction containing a thermal cracking oil obtained

by the thermal cracking of a heavy oil and specifically having a straight-run gas oil fraction to thermal cracking oil ratio of (95:5) to (20:80) by volume, the gas oil fraction containing 5-45vol.% catalytic cracking oil.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48981

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 20 日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 69/06		2115-4H		
45/02		2115-4H		
45/08	Z	2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-246804	(71) 出願人	000231109 株式会社ジャパンエナジー 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月16日	(72) 発明者	天野 琢也 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式 会社ジャパンエナジー内
(31) 優先権主張番号	特願平6-144119	(72) 発明者	斉藤 基 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式 会社ジャパンエナジー内
(32) 優先日	平6(1994)6月3日	(72) 発明者	守永 邦芳 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式 会社ジャパンエナジー内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(74) 代理人	弁理士 並川 啓志

(54) 【発明の名称】 軽油留分の水素化精製処理方法

(57) 【要約】

【目的】 熱分解油の処理量を増大することができるとともに、触媒活性の劣化を抑制し、深度脱硫、あるいは高度な脱窒素処理ができる軽油留分の水素化精製処理方法を提供すること。

【構成】 重質油を熱分解して得られる熱分解油を含む軽油留分、特に直留軽油留分と熱分解油とを95:5~20:80の容量比で混合したものを水素化精製処理する方法において、前記軽油留分に5~45容量%の接触分解油を混合して水素化精製処理することからなる軽油留分の水素化精製処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重質油を熱分解して得られる熱分解油を含む軽油留分を水素化精製処理する方法において、前記軽油留分に 5～45 容量%の接触分解油を混合して水素化精製処理することを特徴とする軽油留分の水素化精製処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の熱分解油を含む軽油留分が、直留軽油留分と熱分解油とを 95：5～20：80 の容量比で混合したものであることを特徴とする軽油留分の水素化精製処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱分解油を含む軽油留分の水素化精製処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 軽油留分の脱硫、脱窒素等を行う水素化精製は、軽油留分をアルミナまたはシリカ-アルミナ等の担体上に周期律表第 6 族のモリブデンやタングステン或いは第 8 族非貴金属のコバルト、ニッケルから選択された活性金属を組合せて担持した触媒組成物と水素加圧下に接触させることにより行われている。この軽油留分の水素化精製においては、最近環境保護の観点から硫黄分を 0.05 重量%以下まで低減させる、いわゆる深度脱硫が、また高度な脱窒素処理が要請され、このための精製プロセスの確立が急がれている。

【0003】 また、原油の重質化に伴い、重質油の分解により得られる軽油留分の割合が増加する傾向にあるが、この種の軽油留分は、原油の蒸留から直接得られる、いわゆる直留軽油留分と比較して組成等、性状が大幅に異なっており、水素化精製も難しい場合がある。特に、ディレイドコーキング法等のプロセスにより重質油を熱分解して得られる、いわゆる熱分解油は、これ単独で上記触媒を用いて水素化精製を行うと、触媒活性を劣化させ、触媒の寿命を著しく短くするという問題があった。このため、このような熱分解油の水素化精製処理は、通常それ単独では行われず、一般的には直留軽油に、触媒活性の劣化が顕著にでない程度、熱分解油を混合して行なわれていた。

【0004】 しかし、この方法では熱分解油の処理量が制限されるとともに、触媒活性の劣化は避けられず、深度脱硫、あるいは高度な脱窒素等の水素化精製処理上、問題となっていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題を解決することを課題とするもので、本発明の目的は、熱分解油の処理量を増大することができるとともに、触媒活性の劣化を抑制し、深度脱硫、あるいは高度な脱窒素処理ができる軽油留分の水素化精製処理方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、重質油を熱分解して得られる熱分解油を含む軽油留分、特に直留軽油留分と熱分解油とを 95：5～20：80 の容量比で混合したものを水素化精製処理する方法において、前記軽油留分に 5～45 容量%の接触分解油を混合して水素化精製処理することからなる軽油留分の水素化精製処理方法である。

【0007】 本発明にいう熱分解油とは、重質油に熱を加えて、ラジカル反応を主体にした反応により得られた軽質留分油で、例えば、ディレイドコーキング法、ビスプレーキング法或いはフルードコーキング法等により得られる留分をいう。これらの留分は、得られる全留分を熱分解油として用いてもよいが、留出温度が 150～520℃の範囲内にある留分(以下、沸点及び留出点は特に断わらない限り、JIS K 2254「燃料油蒸留試験方法」による)を用いることが好適である。この熱分解油中には、オレフィンが比較的多量含まれ、これが、水素化精製処理工程において、コーク化して触媒の活性金属表面を覆い、触媒活性を低下させるものと推測されている。

【0008】 本発明は、この熱分解油を水素化精製処理する場合に関するものであるが、このとき、熱分解油は単独でもよいが、特に、直留軽油留分と熱分解油とを 95：5～20：80 の容量比で混合したものが好適である。これは、熱分解油が多くなり過ぎると本発明の効果である触媒劣化の抑制が顕著に現われず、熱分解油が少なすぎると熱分解油の処理量の増大化という本発明の目的を達成しなくなるためである。尚、この直留軽油留分とは、原油を常圧蒸留して得られる、おおよそ 10%留出点が 240～280℃、50%留出点が 280～320℃、90%留出点が 330～370℃からなるものである。

【0009】 本発明では、この熱分解油を含む軽油留分に接触分解油を混合して水素化精製処理するものであるが、この接触分解油とは、中間留分や重質留分、特に減圧蒸留留分等をゼオライト系触媒と接触分解する際に得られる留分、特に高オクタン価ガソリン製造を目的とした流動接触分解装置において副生する分解軽油留分である。この留分は、一般に、沸点が相対的に低い軽質接触分解油と沸点が相対的に高い重質接触分解油とを別々に採取されているが、本発明においては、本発明では、これらの留分のいずれをも、用いることができるが、前者の軽質接触分解油、いわゆるライトサイクルオイル(LCO)を用いることが好ましい。この LCO は、一般に、10%留出点が 220～250℃、50%留出点が 260～290℃、90%留出点が 310～355℃の範囲にある。また重質接触分解油、いわゆるヘビーサイクルオイル(HCO)は、10%留出点が 280～340℃、50%留出点が 390～420℃、90%留出点が 450℃以上にある。

【0010】この接触分解油は前記軽油留分の5～45容量%、より好ましくは5～30容量%添加する。5容量%以下では本発明の触媒活性の劣化抑制効果が顕著に現われず、また45容量%以上では、生成油の色相の悪化やセタン指数の低下等の問題が生じる。

【0011】本発明における水素化精製処理は、アルミナ担体に周期率表第6族金属元素の少なくとも1種、特に好ましくはモリブデンを金属元素換算で約5～20重量%と、第8族非貴金属元素の少なくとも1種、特に好ましくはニッケルまたはコバルトのいずれかあるいはこの両元素をその合計量として金属元素換算で1～10重量%担持させた、あるいはこれにさらに磷をリン元素換算で0.1～8重量%担持した触媒を用いて行うとよい。

【0012】水素化精製処理の条件としては、220～400℃の温度、20～150kg/cm<sup>2</sup>・Gの水素圧力、0.1～10hr<sup>-1</sup>の液空間速度、50～1000 l/lの水素-油比等、一般に行われている軽油留分の水素化精製処理条件下に行うことができる。

【0013】

【発明の効果】本発明の軽油留分の水素化精製処理方法 \*

20 【0015】

【表1】

項 目	LGO	LCO	LFO
密度(15℃, g/ml)	0.8575	0.9133	0.8794
硫黄分(wt%)	1.57	0.07	1.99
窒素分(wtppm)	160	260	860
蒸留性状(℃)			
IBP	223.0	162.5	234.0
10%留出点	273.5	212.5	263.0
50%留出点	309.5	261.5	291.0
90%留出点	361.5	332.0	326.0
EP	384.0	355.0	357.0

【0016】

【実施例2】実施例1で用いたものと同じ油を用い、直留軽油留分(LGO)35容量%、熱分解油(LFO)50容量%、軽質接触分解油(LCO)を15容量%をそれぞれ混合して調製した原料油の水素化精製処理を、実施例1で用いたものと同じ市販触媒を用いて、反応温度340℃、水素圧力70kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度1.5hr<sup>-1</sup>、水素オイル比250 l/lの条件下に約500時間、水素化精製処理を行った。経過時間毎に採取した生成油に含まれる硫黄分と窒素分から、脱硫と脱窒素の反応速度定数をそれぞれ1.5次式、1次式で計算し、一番最初にサンプリングした生成油の反応速度定数を1として、脱硫活性(—□—)および脱窒素活性(—■—)の経時的変化を求め、その結果を図2に示した。

【0017】

【比較例】実施例1で用いたものと同じ油を用い、直留 ※50

\*は、熱分解油の処理量を増大することができるとともに、触媒活性の劣化を抑制し、深度脱硫、あるいは高度な脱窒素処理等の高度な水素化精製処理が可能となる。

【0014】

【実施例1】表1に示した性状を有する、直留軽油留分(LGO)60容量%、重質油のディレードコーキング法により得られた熱分解油(LFO)30容量%、流動接触分解装置から得られた軽質接触分解油(LCO)10容量%をそれぞれ混合して調製した原料油を、市販触媒(アルミナ担体にMoを10wt%、Coを2.5wt%、Pを2wt%担持したもの)を用いて反応温度340℃、水素圧力55kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度1.5hr<sup>-1</sup>、水素オイル比250 l/lで条件下に、約500時間に亘って水素化精製処理を行った。経過時間毎に採取した生成油に含まれる硫黄分と窒素分から、脱硫と脱窒素の反応速度定数をそれぞれ1.5次式、1次式で計算し、一番最初にサンプリングした生成油の反応速度定数を1として、脱硫活性(—□—)および脱窒素活性(—■—)の経時的変化を求め、その結果を図1に示した。

10

20

40

※軽油(LGO)70容量%、熱分解油(LFO)30容量%混合して調製した原料油の水素化精製処理を、実施例1で用いたものと同じ市販触媒を用いて、実施例1と全く同じ反応条件下で、約500時間、水素化精製処理を行った。経過時間毎に採取した生成油に含まれる硫黄分と窒素分から、脱硫と脱窒素の反応速度定数をそれぞれ1.5次式、1次式で計算し、一番最初にサンプリングした生成油の反応速度定数を1として、脱硫活性(—□—)および脱窒素活性(—■—)の経時的変化を求め、その結果を図3に示した。

【0018】これらの結果から明かなように、本発明の方法を用いると触媒活性の劣化を抑制でき、ひいては多量の熱分解油を水素化精製処理することができることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の結果を示す触媒活性の相対変化のグ

ラフ。

\*フ。

【図2】実施例2の結果を示す触媒活性の相対変化のグ

【符号の説明】

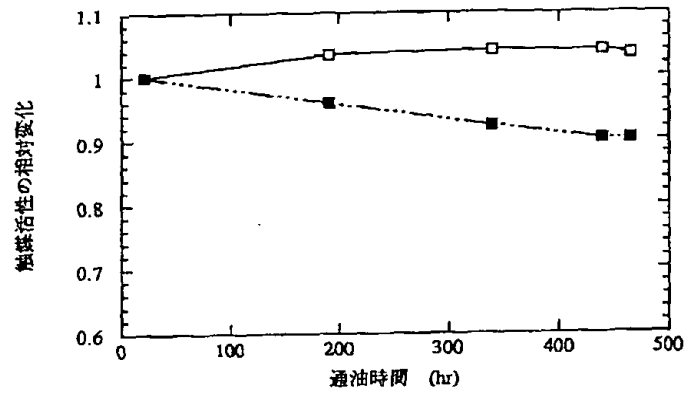
ラフ。

—□— 脱硫活性

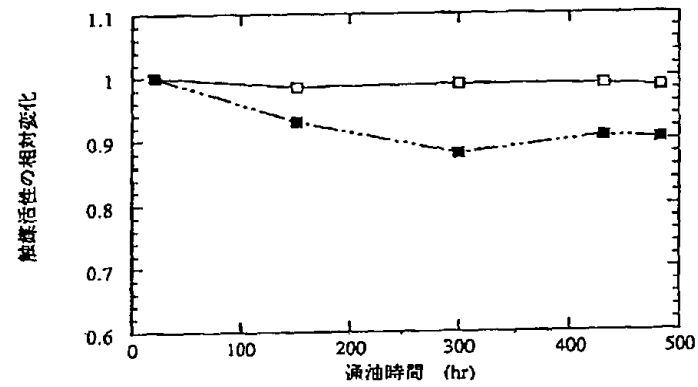
【図3】比較例の結果を示す触媒活性の相対変化のグラ \*

—■… 脱窒素活性

【図1】



【図2】



【図3】

